

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-142833

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 C 1/02			C 0 1 C 1/02	E
B 0 1 D 53/26	1 0 1		B 0 1 D 53/26	1 0 1 C
			53/28	
B 0 1 J 20/04			B 0 1 J 20/04	A

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-334099

(22) 出願日 平成7年(1995)11月28日

(71) 出願人 000208167

大陽東洋酸素株式会社

大阪府大阪市西区靱本町2丁目4番11号

(72) 発明者 上森 賢悦

埼玉県川口市東領家1-5-9 大陽東洋
酸素株式会社川口寮

(72) 発明者 内野 誠

埼玉県川口市東領家3-19-2

(72) 発明者 市田 泰三

茨城県北相馬郡利根町布川454-32

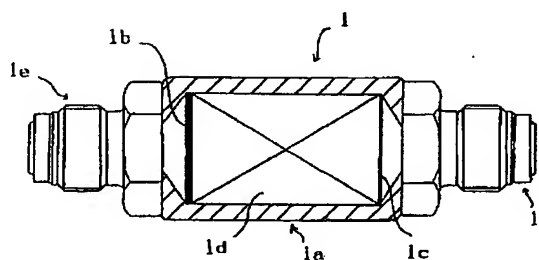
(74) 代理人 弁理士 大石 征郎

(54) 【発明の名称】 アンモニア中の水分の除去方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 室温条件下においてもアンモニア中の水分を極限にまで低減させることができ、しかも空間速度を大きくすることができかつ水分除去率(単位重量当りの充填物に対する水分の除去量)がすぐれているアンモニア中の水分の除去方法およびそのための装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 微量の水分を含むアンモニアを実質的に室温条件下にBaO単体またはBaOを主とする混合物と接触させ、アンモニア中の水分を定量限界(5ppb)以下にまで除去する。このための装置としては、好適には、上記充填物を充填したカラムとフィルタメディアとを備えた精製器をアンモニアラインに設置したものをを用いる。



(2)

特開平9-142833

【特許請求の範囲】

【請求項1】微量の水分を含むアンモニアを、実質的に室温条件下に、BaO単体またはBaOを主とする混合物と接触させることを特徴とするアンモニア中の水分の除去方法。

【請求項2】BaO単体またはBaOを主とする混合物を充填したカラムとフィルタメディアとを備えた精製器を、アンモニアラインに設置してなるアンモニア中の水分の除去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微量の水分を含むアンモニアから、水分を極限にまで除去する方法に関するものである。またそのための装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高純度アンモニアを用いる分野、殊に半導体業界においては、化合物半導体の発光タイオードや窒化膜利用の絶縁膜を得るために窒素源としてのアンモニアを大量に消費しており、その消費量は年々増加傾向にある。

【0003】ところで、アンモニア中に含まれる不純物としての水分は、その水分子に含まれる酸素原子がプラズマ反応過程でSiとの酸化物を形成し、デバイスの収率低下を招く原因となる。それ故、使用するアンモニア中の水分濃度は可能な限り低レベルであることが要求される。

【0004】工業的なアンモニア製造過程における水分除去方法としては、蒸留除去する方法やモレキュラーシーブスを用いた吸着除去方法がある。高純度アンモニアは、各社それぞれの方法により製造されているが、そのアンモニア純度の出荷検査値は一般に99.999%以上であり、不純物である水分は2ppm～0.5ppm(500ppb)程度である。すなわち、この程度までは従来の技術により精製が図られている。

【0005】特開平4-292413号公報には、Zr-V-Feからなるゲッター合金を不活性ガス下に300℃を越える温度に加熱して活性化した後、150℃未満の温度(好ましくは100℃程度)においてアンモニアと接触させて、アンモニア中の水分を20ppb程度まで低減させる方法が示されている。100℃程度の温度を採用するのは、この温度がアンモニアの分解を防止するに足るほどに充分低くかつ不純物除去のための活性を有するからである。この公報の発明の実施例においては、100℃の温度条件下に3ppmの水分を含むアンモニアをゲッター合金と接触させることにより、アンモニア中の水分を20ppb未満にまで低減させている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】周知の通り、アンモニアは水との親和性が非常に大きく、アンモニアから微量

の水分を除去することは容易ではない。上に述べたように、現在高純度アンモニアとして市販されている各社の製品中の水分含有量は2ppm～0.5ppm(500ppb)程度であるが、半導体のさらなる高性能化に際してはさらに2桁程度水分含有量を低減させることが望まれる。

【0007】本発明者らの検討によれば、市販の高純度アンモニアを水分除去の常用手段であるモレキュラーシーブスを充填したカラムを用いて吸着除去する方法を採用すれば、SV(空間速度)が小さいところではアンモニア中の水分を検出限界(5ppb)以下にまで除去することを見出したが、工業的見地からは低SVでは実用的に問題がある上、単位重量当りの充填物に対する水分の除去量、つまり水分除去率が、アンモニア自身が共吸着するために小さいという限界があった。

【0008】特開平4-292413号公報に記載のゲッター合金を用いる方法は、 H_2O を H^+ と O^{2-} とに解離吸着させる化学反応能力を引き出すために100℃程度の加熱手段を常時必要としているため、現場への適用に制約がある。またこの方法によっては、近年半導体産業で要求される水分レベル(たとえば5ppb以下)には不足している。

【0009】本発明は、このような背景下において、室温条件下においてもアンモニア中の水分を極限にまで低減させることができ、しかも空間速度を大きくすることができかつ水分除去率(単位重量当りの充填物に対する水分の除去量)がすぐれているアンモニア中の水分の除去方法およびそのための装置を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のアンモニア中の水分の除去方法は、微量の水分を含むアンモニアを、実質的に室温条件下に、BaO単体またはBaOを主とする混合物と接触させることを特徴とするものである。

【0011】また本発明のアンモニア中の水分の除去装置は、BaO単体またはBaOを主とする混合物を充填したカラムとフィルタメディアとを備えた精製器を、アンモニアラインに設置してなるものである。

【0012】

【発明の実施の態様】以下本発明を詳細に説明する。言うまでもなく、BaOは酸化バリウム、CaOは酸化カルシウムである。

【0013】水分除去対象となるアンモニアとしては、 NH_3 純度が99.999%以上で、水分含有率が5ppm～0.1ppm(100ppb)程度、通常は2ppm～0.5ppm(500ppb)程度の市販の高純度アンモニアが好適に用いられる。上記範囲よりも水分含有率が多くても差し支えないが(たとえば10ppm程度までであれば)、限度を越えて水分含有率が多くなることは、他の不純物も多く、そもそも高純度アンモニアとしての適性を欠くので、その面からの制約がある。また上記範囲よりも水分

(3)

特開平9-142833

含有率が少なくても差し支えないが、一般にはそのような低い水分含有率をもたらすことが難しい。

【0014】充填物としては、(a) BaO単体または(b) BaOを主とする混合物が用いられる。後者の(b)にあつては、特にCaOとの混合物が重要であり、このときの混合物に占めるBaOの割合は50モル%以上であることが好ましい。充填物の形状は、粉体、顆粒、成形品などのいずれであってもよい。

【0015】水分除去効率からは、上記(a)のようにBaOを単体で用いることが最も好ましい。この場合、粉体として用いてもよく、顆粒や成形品として用いてもよい。また上記(b)のようにBaOをCaOと均一に混合して用いると、CaOのバインダー作用により顆粒や成形品とすることが容易になり、しかもCaOの水分除去作用も無駄なく利用される。なおCaOのみでも水分の除去は可能であるが、SVの上限が低い上に水分除去率が低くなる。そこで本発明の特徴的能力を発揮させるためには、上述のようにBaOを50モル%以上混合することが好ましくは要請される。

【0016】BaO単体またはBaOを主とする混合物は、カラムに充填した状態で使用される。カラムの大きさおよび充填高さは、たとえば、内径で1～3インチ程度、充填高さで20～50mm程度とすることが多いが、必ずしもこのような範囲内になくてもよい。特に大流量対応とするときは、上記範囲にはこだわらない。なお後述の実施例では、破過時間を求めるために、故意に小さい径のカラムを用い、充填高さも小にしてある。

【0017】上記充填物を充填したカラムとフィルタメディアとを備えた精製器は、アンモニアラインの適当個所に設置される。供給するアンモニアはガスとすることが多いが、液体でも差し支えない。本発明に従ってアンモニア中の水分を除去した後、さらに安全のためにその下流の分岐配管部に同様の構造の小型の精製器を設置することもできる。なおカラムを用いる方法のほか、場合によっては、液化アンモニアを充填した容器に上記の充填物を投入する方法を採用することもできる。

【0018】SVは任意に設定できるが、1300hr⁻¹以上、10000hr⁻¹以上、さらには100000hr⁻¹以上というように設定しても、本発明においてはすぐれた水分除去率が得られる。

【0019】温度条件は室温とするが、多少の加温や冷却を除外するという意味ではなく、実質的に室温条件下に行えばよい。

【0020】本発明によれば、アンモニア中の水分含有率を定量限界である5ppb以下にまで除去することができる。この場合、そこまでのシビアな水分低減を要求されない用途には、目標水分率以下となる限りにおいて、流量を多くしたり、充填量を減少したりすることができる。

【0021】〈作用〉本発明においては、アンモニアと

は全く反応せず、水分のみを吸収しうるBaOを必須とするものを用い、水分をBa(OH)₂として捕捉するようにしている。このようにして生じた水酸化物は固体であり、かつBaOとH₂OとからのBa(OH)₂への反応は非可逆的反応である。そのため、水分を除去されたアンモニア中で水分が再放出されることがなく、また反応物質や副生成物質により汚染されることもなく、水分除去後のアンモニアを再汚染するおそれがない。

【0022】このように本発明に従ってアンモニアをBaO単体またはBaOを主とする混合物と接触させるだけで(しかも室温条件下で)、アンモニア中の水分は極限にまで低減される上、SVを高く設定してもそのすぐれた水分除去作用が維持されるという利点もある。

【0023】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。

【0024】〈装置の構造〉図1は精製器(1)の正面図であり、一部を断面図で示してある。図2は図1の精製器(1)を組み込んだ水分除去装置のフロー図である。

【0025】図1中、(1)は精製器であつて、カラム(1a)、プレフィルタ(1b)、メインフィルタ(1c)、充填物(1d)、継手部(1e)、(1e)からなる。

【0026】図2中、(2)はアンモニア源としてのアンモニアポンプ、(3)はアンモニアラインである。(4)は、詳細は省略してあるが、アンモニア中の水分の分析ラインである。

【0027】〈水分の測定〉装置出口アンモニア中水分濃度の測定は、水分をカーバイドによりアセチレンに変換し、そのアセチレンをGC-MSにて検出することにより行った。定量限界は5ppbである。

【0028】〈アンモニア中の水分の除去〉

実施例1

ステンレス鋼(SUS316)でできたカラム(1a)に充填剤(1d)としての粉体状のBaOを充填した図1の精製器(1)に、水分濃度が2ppmであるアンモニアを通してBaOと接触させた。条件は下記の通りとした。

- ・アンモニア流量 60 ml/min
- ・入口水分濃度 2 ppm
- ・カラム呼び径 1/4 inch
- ・充填高さ 2 mm
- ・充填物、充填量 BaO粉末 (0.052g)
- ・SV 120,000 hr⁻¹
- ・LV 6.73 cm/sec
- ・温度 室温
- ・出口水分濃度 5 ppb 以下

【0029】実施例2

下記の条件を採用したほかは実施例1を繰り返した。

- ・アンモニア流量 550 ml/min
- ・入口水分濃度 2 ppm
- ・カラム呼び径 3/8 inch

(4)

特開平9-142833

- ・充填高さ 6 mm
- ・充填物、充填量 BaO粉末 (0.481g)
- ・SV 120,000 hr⁻¹
- ・LV 20.2 cm/sec
- ・温度 室温
- ・出口水分濃度 5 ppb 以下

【0030】実施例3

水分除去剤として顆粒状に造粒したBaO-CaO混合物 (BaO: 50モル%(73.2 wt%)、CaO: 50モル%(26.8 wt%))を用い、下記の条件を採用したほかは実施例1を繰り返した。

- ・アンモニア流量 60 ml/min
- ・入口水分濃度 1 ppm
- ・カラム呼び径 3/8 inch
- ・充填高さ 7 mm

- ・充填物、充填量 BaO-CaO混合物 (0.266g)
- ・SV 11,300 hr⁻¹
- ・LV 2.20 cm/sec
- ・温度 室温
- ・出口水分濃度 5 ppb 以下

【0031】比較例1～3

水分除去剤として、CaO粒子 (比較例1)、モレキュラーシーブスMS-3A (比較例2)、モレキュラーシーブスMS-13X (比較例3)を用い、後述の表2の条件を採用したほかは実施例1を繰り返した。

【0032】〈条件および結果〉実施例1～3の条件および結果を表1に示す。また比較例1～3の条件および結果を表2に示す。

【0033】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
充填物種類	BaO	BaO	BaO+CaO
充填物重量 (g)	0.052	0.481	0.266
カラム呼び径 (inch)	1/4	3/8	3/8
充填高さ (mm)	2	6	7
NH ₃ 流量 (ml/min)	60	550	60
SV (hr ⁻¹)	120000	120000	11300
LV (cm/sec)	6.73	20.2	2.20
温度 (°C)	室温	室温	室温
入口水分濃度 (ppm)	2	2	1
出口水分濃度 (ppb)	<5	<5	<5
破過時間 (hr)	64	64	535
水分除去量 (mg)	0.370	3.394	1.55
水分除去率 (mg/g)	7.12	7.06	5.8

【0034】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
充填物種類	CaO	MS-3A	MS-13X
充填物重量 (g)	0.1593	0.0914	0.0992
カラム呼び径 (inch)	1/4	1/4	1/4
充填高さ (mm)	10	10	10
NH ₃ 流量 (ml/min)	60	60	60
SV (hr ⁻¹)	24300	24300	24300
LV (cm/sec)	6.73	6.73	6.73
温度 (°C)	室温	室温	室温
入口水分濃度 (ppm)	1	1	1
出口水分濃度 (ppb)	<5	<5	<5
破過時間 (hr)	112	41.5	24.5
水分除去量 (mg)	0.370	3.394	0.0668
水分除去率 (mg/g)	2.03	1.29	0.676

【0035】〈解析〉表1と表2との対比からも明らかのように、水分除去率については、実施例においては6～7 mg/g充填物程度かその前後であるのに対し、比較例においては2 mg/g充填物程度かそれ以下であり、実施例

の場合の水分除去率が格段に大きいことがわかる。また、SVについては、実施例1～2のように120,000 hr⁻¹と大きくしても、水分除去率に変動のないことがわかる。

(5)

特開平9-142833

【0036】実施例4

ステンレス鋼でできたオートクレーブの内部を水分濃度 1ppb 以下の精製窒素でガス置換してから、粉体状の BaO を少量投入した後、水分既知濃度の液化アンモニアを充填し、30分間攪拌後、液相部からサイフォン管で気化器へ導入し、水分測定を行った。条件および結果は下記の通りであった。

- ・アンモニア体積（液体） 300 ml
- ・水分濃度（ガス換算値） 1 ppm
- ・充填物、充填量 BaO 粉末 (1.0g)
- ・温度 室温
- ・出口水分濃度（ガス換算値） 5 ppb 以下

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、室温条件下においてもアンモニア中の水分を極限にまで（定量限界である 5ppb 以下にまで）低減させることができ、しかも空間速度（SV）を大きくすることができかつ水分除去率（単位重量当りの充填物に対する水分の除去量）がすぐれている。またアンモニア中で水分が再放出されることがな

く、またアンモニアとの反応物質、副生成物質により水分除去後のアンモニアを再汚染するおそれがない。

【0038】従って、BaO 単体または BaO を主とする混合物を充填したカラムとフィルタメディアとを備えた精製器をアンモニアラインに取り付けるだけで、より高性能な半導体製品を効率良く作り出すことができる。また、大流量対応の大型精製器を通過させたアンモニアをクリーンなタンクで貯蔵すれば、工場規模の流量でも高純度アンモニアの安定な供給が可能となる。

【図面の簡単な説明】

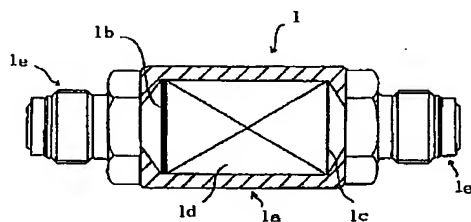
【図1】精製器(1)の正面図であり、一部を断面図で示してある。

【図2】図1の精製器(1)を組み込んだ水分除去装置のフロー図である。

【符号の説明】

(1) …精製器、(1a)…カラム、(1b)…プレフィルタ、(1c)…メインフィルタ、(1d)…充填物、(1e)…継手部、
(2) …アンモニア源、(3) …アンモニアライン、(4) …分析ライン

【図1】



【図2】

